

012120694 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1998-537606/199846

XRAM Acc No: C98-161624

Styrene resin compsn. having excellent flame retardancy. - composed of polystyrene resin(s), flame retardants and containing aromatic vinyl monomer(s), dimer(s) and trimer(s), useful as moulding material

Patent Assignee: ASAH KASEI KOGYO KK (ASAH )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Abstract (Basic): JP 10237246 A

Styrene resin compsn. (I) composed of (A) and (B) and containing aromatic vinyl monomer(s), dimer(s) and trimer(s) 1 wt% or less is new.

(A) = styrene resin(s), 100 pts. wt.; (B) = flame retardant(s) of formula (1), 1-100 pts. wt.. R1-R5 = 1-10C hydrocarbon residue; a, b, c, d, e = 0-3 where except a = b = c = d = e = 0, and; n = 1, 2, 3.

Excellent flame retardant styrene resin compsn. (II) comprising (A) 100 pts. wt., (B) 1-100 pts. wt. and (C) polyphenylene ether resin(s) 1-100 pts. wt. is claimed, also.

USE - (I) and (II) are useful as moulding material for preparation of housings, chass(es), parts of electronic and electrical instruments, domestic appliances, automobiles, etc..

ADVANTAGE - (I) and (II) have excellent flame retardancy, good balance of impact resistance and heat resistance.

Dwg. 0/0

Title Terms: STYRENE; RESIN; COMPOSITION; FLAME; RETARD; COMPOSE;

POLYSTYRENE; RESIN; FLAME; RETARD; CONTAIN; AROMATIC; VINYL; MONOMER;

DIMER; TRIMER; USEFUL; MOULD; MATERIAL

Derwent Class: A13; A25; A85; A95; E11; V04

International Patent Class (Main): C08L-025/04

International Patent Class (Additional): C08K-005/521; C08L-071/12;

C08L-025/04; C08L-071-12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-237246

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 25/04

C 0 8 L 25/04

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

C 0 8 L 71/12

C 0 8 L 71/12

// (C 0 8 L 25/04

71:12)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平9-37971

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月21日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物

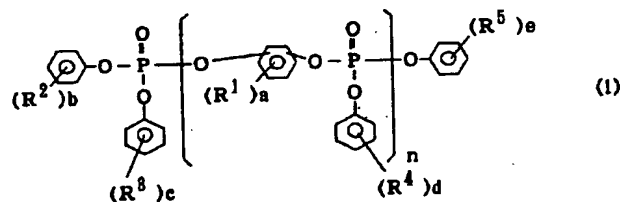
(57) 【要約】

【課題】 卓越した難燃性、耐加水分解性、耐熱変色性を有し、かつ長期間連続成形を行なってもモールドディボジットが発生しないスチレン系樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) スチレン系樹脂100重量部、  
(B) 下記式(1)で示される難燃剤1~100重量部、及び必要に応じて(C) ポリフェニレンエーテルを\*

\* 配合した樹脂組成物であって、かつ上記樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることを特徴とする卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物。

【化1】



【式中、a, b, c, d, eは0から3であり(ただし、a, b, c, d, eは同時に0ではない)、R<sup>1</sup>は

らR<sup>5</sup>は炭素数が1から10の炭化水素であり、nは1~3の整数を表す。】

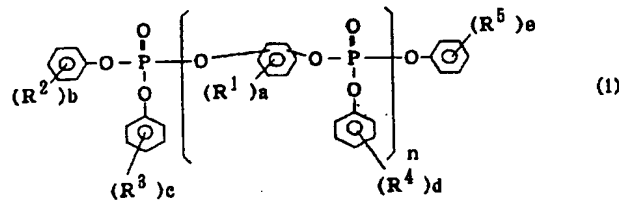
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) スチレン系樹脂100重量部、

(B) 下記式(1)で示される難燃剤1~100重量部からなる樹脂組成物であって、かつ上記樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体\*

\*の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることを特徴とする卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物。

【化1】



【式中、a, b, c, d, eは0から3であり(ただし、a, b, c, d, eは同時に0ではない)、R<sup>1</sup>からR<sup>5</sup>は炭素数が1から10の炭化水素であり、nは1~3の整数を表す。】

【請求項2】 式(1)のaが0であり、b, c, d, eが2であり、かつR<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>が2, 6-位に置換されている難燃剤である、請求項1記載の卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 式(1)が、1, 3-フェニレンビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)フォスフェート]及び/または1, 4-フェニレンビス[ジ(2, 6-ジメチルフェニル)フォスフェート]である請求項1記載の卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 更に(C) ポリフェニレンエーテル1~100重量部を配合した請求項1~3記載のいずれかの卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.4~0.6であるゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、(B) 請求項1~3記載のいずれかの難燃剤1~50重量部、(C) 還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3~0.6であるポリフェニレンエーテル1~50重量部である、請求項4記載の卓越した滴下型難燃性を有するスチレン系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、卓越した難燃性、耐加水分解性、耐熱変色性、及び長期間連続成形を行なってもモールドディボジットが発生しないスチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】 スチレン系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤をスチレン系樹脂

に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いた場合には、環境等の問題をも有し、リン系、無機系難燃剤を用いた場合は、衝撃強度、成形加工流動性及び耐熱性が必ずしも満足できるものではなく、そして、成形時の揮発性有機リンによる金型汚染、いわゆるモールドディボジットが発生するために生産性を低下させたり、または金型汚染物が成形品に転写しストレスクラックを引き起こすという問題があり、工業的使用が狭められる。

【0004】 揮発性を改良する技術として、ポリアミド、ポリカーボネートとポリホスフェートからなる難燃性樹脂組成物(特公平2-18336号公報)、フェニレンビス(2, 6-ジアルキルフォスフェート)等の芳香族ジホスフェートの製造方法と用途(特開平5-1079号公報)が開示されている。該公報の難燃剤及び樹脂組成物は低揮発性であるものの、残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体を特定量以下に制御されていないために難燃性が劣る。

【0005】 また、特公平7-119347号公報には、スチレン2量体とスチレン3量体を総量で0.5%以下、残留揮発分を総量500ppm以下含有するゴム変性スチレン系樹脂が開示されている。上記樹脂組成物は、難燃剤のない組成物であり、本発明の特定の難燃剤との組み合わせにより卓越した難燃性が発現することは開示されていないし、暗示さえされていない。

【0006】

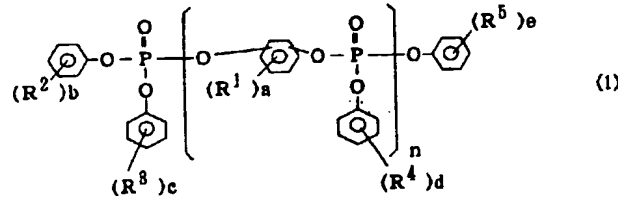
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち長期間連続成形を行なってもモールドディボジットが発生しない(低揮発性)、卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物の提供を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、卓越した難燃性向上技術と揮発性を示す一つの指標であるモールドディボジットの防止技術を鋭意検討した結果、難燃剤として特定の構造の芳香族リン酸エステル縮合体と、芳香族ビニル単量体由来の揮発性成分を特定量以下に制限

することにより、驚くべきことに、耐加水分解性、モールドデポジットを抑制しつつ、スチレン系樹脂の難燃性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、(A) スチレン系樹脂100重量部、(B) 下記式(1)で示される難燃剤1〜100重量部、及び必要に応じて(C) ポリフェニレン\*



【0010】[式中、a, b, c, d, eは0から3であり(ただし、a, b, c, d, eは同時に0ではない)、R<sup>1</sup>からR<sup>5</sup>は炭素数が1から10の炭化水素であり、nは1〜3の整数を表す。]

以下、本発明を詳しく説明する。

【0011】本発明は、(A) スチレン系樹脂、(B) 難燃剤、及び必要に応じて、(C) ポリフェニレンエーテルを配合した組成物において、特定量以下の芳香族ビニル単量体由来の揮発性成分からなる難燃性スチレン系樹脂組成物である。

【0012】上記(A)は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B)はスチレン系樹脂に難燃性を付与するための成分であり、(C)は(A)に衝撃強度、耐熱性及び難燃性を付与するための成分である。

【0013】ここで、(B)は特定の構造の芳香族リン酸エステル縮合体であり、単量体でなく縮合体であることが重要である。縮合体であるために300℃以下の加工温度では不揮発であり、加工時にモールドデポジットの問題はない。また、式(1)の芳香族リン酸エステル縮合体は、単官能フェノールとのリン酸エステル結合部分と、二官能フェノールによって芳香族リン酸エステルが縮合した結合部分とからなる。芳香族リン酸エステル縮合体の縮合部分(二官能フェノール由来)は、置換または無置換のフェニレン基であることが必須である。ベンゼン環に二つのリン酸エステルが置換されることにより結合エネルギーが低下し、400〜450℃の燃焼時に容易に分解し難燃化を促進する。もしフェニレンの代わりにジフェニル基、イソプロピルジフェニル基の場合は、エステル部分の結合が強いために燃焼時の分解性が劣り、難燃性が低下する。そして、上記単官能フェノールは、2, 6位にアルキル基が置換されていることが好ましい。一般に縮合部分が置換または無置換のフェニレン基の場合、比較的耐加水分解性が低い、2, 6位に炭化水素基、特にアルキル基が置換されることにより耐加水分解性が飛躍的に向上することを見出した。

\* エーテルを配合した樹脂組成物であって、かつ上記樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることを特徴とする卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【化2】

【0014】次に、樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることが重要である。上記合計が1重量%を越えると、燃焼時に上記化合物が揮発し、燃料として作用するために特に滴下型難燃性が低下することを見出し、本発明を完成した。

【0015】本発明において、(A) スチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/またはゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなることが好ましく、(B)〜(C)と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

【0016】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0017】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0018】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0019】上記のゴム状重合体の存在下に重合させる

グラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0020】また、(A)の中のゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じて、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0021】そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0022】ゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは1\*

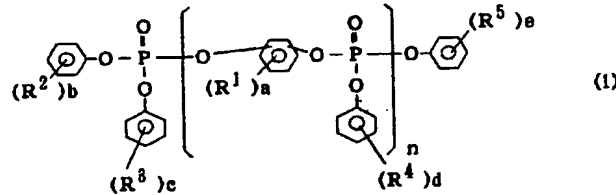
\*0~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.2~3.0  $\mu\text{m}$ が好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

【0023】ゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/c$  (0.5 g/dl、30℃測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン)は、0.30~0.80 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40~0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を行うことができる。

【0024】本発明において前記(B)として使用する難燃剤は、式(1)で示される。

【0025】

【化3】



【0026】【式中、a, b, c, d, eは0から3であり(ただし、a, b, c, d, eは同時に0ではない)、R<sup>1</sup>からR<sup>5</sup>は炭素数が1から10の炭化水素であり、nは1~3の整数を表す。】

上記難燃剤は、特開平5-1079号公報等に記載された公知の方法により製造することができる。例えば、2, 6位に置換された単官能フェノールとオキシハロゲン化リンとルイス酸触媒の存在下で反応させ、ジアリールホスホロハライドを得、次いでこれと二官能フェノールをルイス酸触媒の存在下で反応する方法がある。本発明において、特に好ましい難燃剤としては、1, 3-フェニレンビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) フォスフェート]、1, 4-フェニレンビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) フォスフェート] などがある。

【0027】ここで、前記難燃剤がアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチモンから選ばれる金属原子を1~1000 ppm含有することが好ましく、更にフェノール系化合物を1~5000 ppm含有することがより好ましい。その結果、耐加水分解性、耐熱変色性を保持しつつ、卓越した難燃性が発現することが判明した。アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチ

モンは、上記芳香族リン酸エステル縮合体の製造において用いられる触媒由来の金属原子であり、フェノール系化合物は上記製造において用いられる未反応のフェノール系化合物である。上記製造法により得られた未精製の芳香族リン酸エステル縮合体は、水洗、蒸留または液体クロマトグラフィーによる分取分別等により精製される。その際、精製の程度を変更することにより上記金属の総原子重量、フェノール系化合物量を制御することができる。

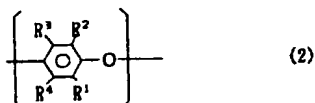
【0028】本発明における前記(B)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、更に好ましくは、1~30重量部であり、最も好ましくは、5~20重量部である。

【0029】本発明において、スチレン系樹脂を主体に他の熱可塑性樹脂を配合することができる。例えば、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。ここで、特にポリフェニレンエーテル系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0030】本発明において、スチレン系樹脂と共に配合できる熱可塑性樹脂の一つの(C)ポリフェニレンエーテルは、下記式(2)で示される結合単位からなる単独重合体及び／又は共重合体である。

【0031】

【化4】



【0032】(但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。)

このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 875号明細書、米国特許第3, 257, 357号明細書、米国特許第3, 257, 358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$  (0.5 g/dl, クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0033】本発明における前記(C)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは1~100重量部、更に好ましくは、1~50重量部であり、最も好ましくは、5~20重量部である。

【0034】本発明において、特にUL-94規定のV-2ランキングに相当する滴下型難燃スチレン系樹脂は、(A)樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.4~0.6であるゴム変性スチレン系樹脂100重量部、

(B) 式(1)で示される難燃剤1~50重量部、

(C) 還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3~0.6であるポリフェニレンエーテル1~50重量部を組み合わせることにより達成することができる。本発明の還元粘度の要件を満足することにより、火種の滴下性と衝撃強度のバラ

ンス特性が向上する。

【0035】本発明において、必要に応じて、(B)以外の難燃剤(D)として、ハロゲン系難燃剤、(B)以外の有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩、無機系難燃剤等を配合することができる。

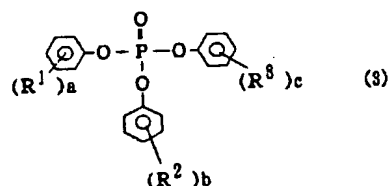
【0036】上記(D)としてのハロゲン系難燃剤は、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブromoジフェニルオキサイド、テトラブromビスフェノールA、テトラブromビスフェノールAのオリゴマー、ブrom化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブrom化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブrom化ポリスチレン、ブrom化架橋ポリスチレン、ブrom化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブromフェニレンオキサイド、デカブromジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。

【0037】前記(D)中の有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ピホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。

【0038】上記有機リン化合物の中でも、特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体、例えばトリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェート等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体、または式(3)に示した芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。

【0039】

【化5】



【0040】(式中、a、b、cは1から3、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素または炭素数が1から30のアルキル基であり、化合物全体として、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数の合計が平均12から30である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからな

る場合には、上記難燃剤の置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

本発明において、芳香族リン酸エステル単量体の中でも、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数合計の数平均は、15~30が好ましく、さらには20~30が好ましく、25~30が最も好ましい。

【0041】具体的な置換基として、ノニル基、t-ブチル基等のブチル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、オクタドデシル基等が挙げられ、一つまたは複数個の置換基が一つの芳香環にオルト、メタ、パラの何れの位置にも置換することができるが、パラ置換体が好ましい。一つのリン酸エステル単量体に置換するアルキル基の炭素数の合計が12~30の範囲にあることが最も好ましいが、長鎖アルキル基が一つだけ置換した芳香環を一つだけ有するリン酸エステル単量体よりも、アルキル基が一つだけ置換した芳香環が複数個有するリン酸エステル単量体の方が耐熱性及び耐水性が優れている。例えば、置換するアルキル基の炭素数の合計が18でも、オクタデシルフェニルジフェニルフォスフェートよりも、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェートの方が耐熱性が高く好ましい。

【0042】本発明において、有機リン化合物の中でも、特にR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の少なくとも一つはノニル基であるリン酸エステル単量体が好ましく、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がノニル基である芳香族リン酸エステル単量体〔トリス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート〕が流動性と耐揮発性の観点から最も好ましい。そして、上記リン酸エステル単量体は火種の滴下性に優れ、UL-94に準拠した難燃性基準において、V-2ランクの難燃剤として極めて優れており、更に本発明の組成物において用いられている(B)を併用することにより卓越した滴下型難燃性が発現する。この事実は従来知られていなかった。

【0043】前記(D)中の赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0044】前記(D)中の無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0045】そして、前記(D)としての無機系難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0046】本発明における前記(D)の添加量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、1~100重量部であり、好ましくは1~50重量部、更に好ましくは、3~20重量部、最も好ましくは、5~15重量部である。

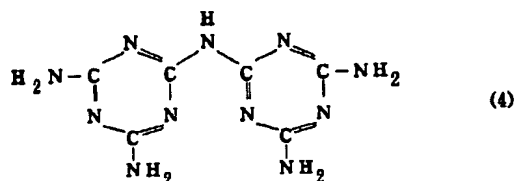
【0047】本発明において、必要に応じて、トリアジン骨格含有化合物、ノボラック樹脂、含金属化合物、シリコーン樹脂、シリコーンオイル、シリカ、アラミド繊維、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃助剤(E)を配合することができる。

【0048】(E)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001~40重量部、更に好ましくは、1~20重量部、最も好ましくは、5~10重量部である。

【0049】(E)としてのトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、下記式(4)で示されるメラム、下記式(5)で示されるメレム、メロン(600℃以上でメラム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、下記式(6)で示されるメラミンシアヌレート、下記式(7)で示されるリン酸メラミン、下記式(8)で示されるサクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、下記式(9)で示されるメラミン樹脂、下記式(10)で示されるBTレジン等を挙げることができるが、揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0050】

【化6】



【0051】

【化7】

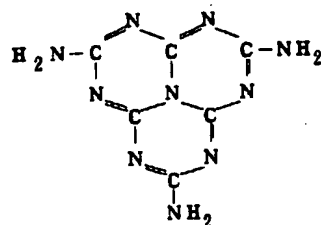
(7)

12

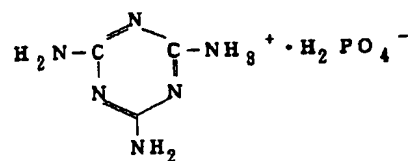
11

\* 【0053】

【化9】



(5)



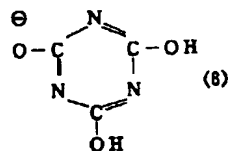
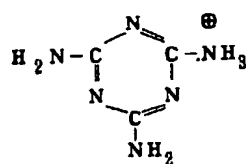
(7)

【0052】

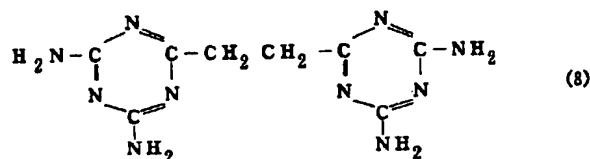
【化8】

【0054】

10 【化10】

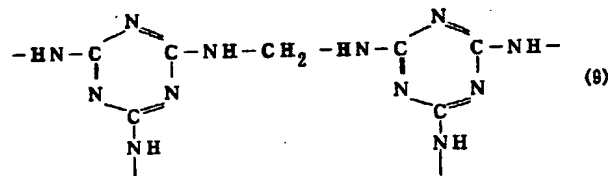


\*



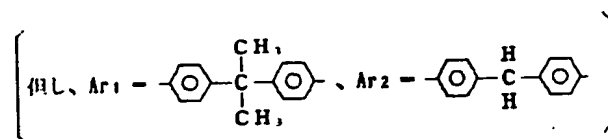
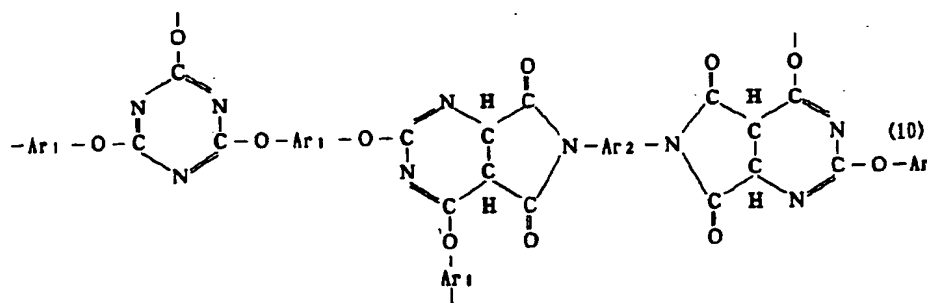
【0055】

※ ※ 【化11】



【0056】

★30★ 【化12】



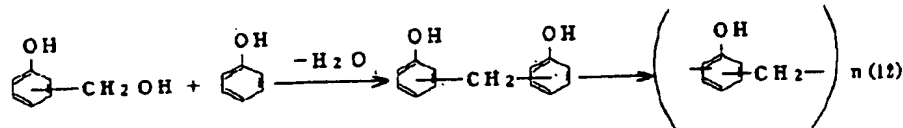
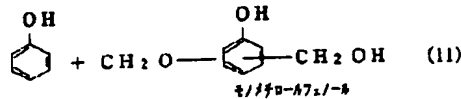
【0057】 (E) としてのノボラック樹脂は、難燃助剤であり、かつヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルと併用する場合には、流動性と耐熱性の向上剤でもあ

る。そして、その樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られる熱可塑性樹脂であり、その製造方法は、「高分子



実験学5『重縮合と重付加』p. 437~455 (共立出版(株))に記載されている。

【0058】ノボラック樹脂製造の一例を下記式(1)



【0060】上記フェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-ジメチル-, 3,5-ジメチル-, 2,3,5-トリメチル-, 3,4,5-トリメチル-, p-t-ブチル-, p-n-オクチル-, p-ステアリル-, p-フェニル-, p-(2-フェニルエチル)-, o-イソプロピル-, p-イソプロピル-, m-イソプロピル-, p-メトキシ-, 及びp-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチル p-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノー-, 及びo-シアノフェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシルp-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

【0061】上記アルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナール、n-ブタナール、イソプロパナール、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナール、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

【0062】(E)としての含金属化合物は、金属酸化物及び/または金属粉である。上記金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体(合金)であり、上記金属粉は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

【0063】(E)としてのシリコン樹脂は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{RSiO}_3/2$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位

\* 1)、(12)に示す。

【0059】

【化13】

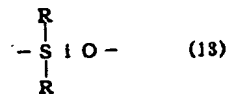
を組み合わせることができる三次元網状構造を有するシリコン樹脂である。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコン樹脂が好ましい。

【0064】このようなシリコン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。

【0065】(E)としてのシリコンオイルはポリジオルガノシロキサンであり、特に含ビニル基シリコンオイルが好ましく、下記式(13)で示される化学結合単位からなる。

【0066】

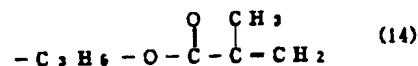
【化14】



【0067】上式中のRは、C1~8のアルキル基、C6~13のアリール基、下記式(14)、(15)で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで、特に分子中ビニル基を含有する。

【0068】

【化15】



【0069】

【化16】



【0070】前記含ビニル基シリコンオイルの粘度は、600~1000000センチストークス(25℃)が好ましく、さらに好ましくは90000~150000センチストークス(25℃)である。

【0071】(E)としてのシリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系の

シランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0072】上記シランカップリング剤は、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

【0073】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0074】(E)としてのアラミド繊維は、平均直径が1~500μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0075】(E)としてのフッ素系樹脂は、難燃助剤であり、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0076】(E)としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400°Cの空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0077】本発明において、必要に応じて、芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステ

ル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、または金属石鹼から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤(F)を配合することができる。

【0078】(F)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、更に好ましくは、0.5~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0079】(F)としての共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単体を共重合してもよい。そして、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。

【0080】ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3~40重量%が好ましく、更には、5~20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度(樹脂10重量%のMEK溶液、測定温度25°C)が、2~10cP(センチポアズ)であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。

【0081】(F)としての脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。

【0082】(F)として的高级脂肪酸は、飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0083】(F)として的高级脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリルのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、カプリン酸モノグリセライド、ベヘニン酸モノグリセライド等のグリセリン単体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキ

シエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0084】(F)として的高级脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N' - 2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0085】(F)として的高级脂肪族アルコールは、ステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0086】(F)として金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。

【0087】本発明において、必要に応じて、熱可塑性エラストマー(F)を配合することができ、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1, 2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0088】(F)の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.5~20重量部、

更に好ましくは、1~10重量部、最も好ましくは、2~5重量部である。

【0089】上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブタブロック共重合体である。

【0090】上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0091】また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1, 3-ブタジエン、イソブレン等を挙げることができる。

【0092】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)n、(但し、nは1~3の整数)、S(BSB)n、(但し、nは1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB)nX(但し、nは3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0093】本発明において、必要に応じて、飽和高级脂肪族のカルボン酸またはそれらの金属塩、カルボン酸エステル系ワックス、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる一種または二種以上の離型剤(G)を配合することができる。

【0094】上記E成分の中でも、飽和高级脂肪族のカルボン酸またはそれらの金属塩から選ばれた1種または2種以上の化合物が好ましい。

【0095】飽和高级脂肪酸のカルボン酸としては炭素数12~42の直鎖飽和モノカルボン酸が好ましい。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸等が挙げられる。これらの金属塩の金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛等があり、特にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムが特に好ましい。

【0096】(G)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01~5重量部、更に好ましくは、0.1~5重量部、最も好ましくは、0.3~1重量部である。

【0097】本発明において、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、ハロゲン捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤(H)を配合することができる。

【0098】(H)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは、0.1~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0099】(C)ポリフェニレンエーテルを用いる場合の本発明の樹脂組成物の製造方法としては、スチレン系樹脂と(C)をまず熔融し、次いで、(B)を添加し、同一押出機で熔融混練する方法、またはスチレン系樹脂、(C)、または必要に応じて(B)を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、残りのスチレン系樹脂または残りの(B)を混練する方法がある。

【0100】本発明の難燃樹脂組成物の製造において用いられる二軸押出機については、特にポリフェニレンエーテルを含有する場合には、そのシリンダー内径Dに対するスクリュウ長さLの割合L/Dが20~50であることが好ましく、上記二軸押出機の先端部からの距離を異にするメインフィード開口部とサイドフィード開口部の2箇所以上の供給用開口部を有し、複数の上記供給用開口部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用開口部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ3D~10Dであることが好ましい。

【0101】本発明の難燃樹脂組成物の好ましい組成の一例としては次のものを挙げることができる。ゴム変性スチレン系樹脂10~90重量部とゴム非変性スチレン系樹脂90~10重量部からなる、スチレン系樹脂

(A)100重量部に対して、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート等の芳香族リン酸エステル単量体と1,3-フェニレンビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)フォスフェート]及び/または1,4-フェニレンビス[ジ(2,6-ジメチルフェニル)フォスフェート]等の芳香族リン酸エステル縮合体からなる難燃剤

(B)5~15重量部、(C)ポリフェニレンエーテル3~10重量部。

【0102】上記組成の場合には、難燃性、特に滴下型難燃性、連続成形性、成形加工性(流動性)、耐衝撃性、及び耐熱性のバランス特性が優れている。

【0103】このようにして得られた組成物を例えば、射出成形機または押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、そして得られた成形品は難燃性(滴下型難燃性)、流動性、耐熱性及び耐衝撃性が優れている。

【0104】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説

明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0105】尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

【0106】(1)ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/C$   
ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0107】このようにして得られた樹脂0.1gを、ゴム変性ポリスチレンの場合はトルエンに溶解し、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂の場合はメチルエチルケトンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液落下時間T1(秒)を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンまたは純メチルエチルケトンの落下時間T0(秒)を測定し、以下の数式により算出した。

【0108】 $\eta_{sp}/C = (T_1/T_0 - 1) / C$   
C: ポリマー濃度(g/dl)

一方、ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/C$ については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0109】(2)組成物の分析

樹脂組成物5gを100mlのメチルエチルケトンに溶解し、超遠心分離機を用いて分離する。(20000rpm、1時間)次いで、分離して得られた上澄み液に2倍量のメタノールを添加して樹脂成分を析出させ、溶液部分と樹脂部分を超遠心分離機を用いて分離した。溶液部分については、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)【日本国東ソー(株)製、装置本体(RI屈折率検出器付き)HLC-8020;カラム 東ソー(株)製、G1000HXL2本;移動相 テトラヒドロフラン;流量 0.8ml/分;圧力 60kgf/cm<sup>2</sup>;温度 INLET 35℃, OVEN 40℃, RI 35℃;サンプルループ 100ml;注入サンプル量 0.08g/20ml】で分析し、クロマトグラム上の各成分の面積比を各成分の重量分率と仮定し、面積比からリン酸エステル及び残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の組成と量を求めた。一方、上記の樹脂部分については、フーリエ変換核磁気共鳴装置(プロトン-F<sup>1</sup>H-NMR)を用いて、芳香族プロトンまたは脂肪族プロトンの積分値の比を求め、ゴム変性スチレン系樹脂及びポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂の量を求めた。

【0110】(3)難燃剤の揮発性評価(熱重量天秤試験: TGA法)

日本国島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用い

て、窒素気流下、40℃/分で昇温し、300℃または400℃での重量減少量揮発性の尺度とした。一方では、上記装置を用いて、窒素気流下、250℃で5分間静置後の残存量を揮発性の尺度とした。

【0111】(4) Izod衝撃強度  
ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。

【0112】(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(5) Vicat軟化温度  
ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0113】(6) メルトフローレート (MFR)  
溶融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、溶融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0114】(7) 難燃性  
UL-94に準拠したVB (Vertical Burn)

ポリブタジエン

スチレン

エチルベンゼン

$\alpha$ -メチルスチレン2量体

t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート

10.5重量%

74.2重量%

15.0重量%

0.27重量%

0.03重量%

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た。(HIPS-1と称する)得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.53dl/gであった。

【0118】また、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整により、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ の異なったゴム変性スチレン系樹脂を製造した。その結果を表2に記載した。

【0119】実施例、比較例において、以下のHIPSを用いた。(表3)

HIPS-1: ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.53dl/g

HIPS-2: ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.79dl/g

HIPS-3: ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.60dl/g

HIPS-4: ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.58dl/g

\*ning) 法により評価した。(1/8インチ試験片)

(8) 耐加水分解性

成形体を80℃の恒温槽に10時間浸漬し、浸漬前後の成形体について、ASTM-D523-62Tに基づき60度の入射角による表面光沢を求めた。次いで、浸漬前後の表面光沢をそれぞれG0、G1とし、その差 $\Delta G$ を耐加水分解性の指標とした。

【0115】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0116】(イ) スチレン系樹脂

① ゴム変性スチレン系樹脂 (HIPS)

ポリブタジエン { (シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=95/2/3) (日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL) } を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0117】

HIPS-5: ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.40dl/g

HIPS-6: ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.35dl/g。

【0120】② ゴム非変性スチレン系樹脂 (GPPS)

重量平均分子量20万のポリスチレン (旭化成工業(株)製) を用いた (GPPSと称する)。

【0121】(ロ) ポリフェニレンエーテル (PPE) の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に、6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら90分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た (PPE-1と称する)。還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.41dl/gであった。

【0122】また、ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整または重合時間の制御により、還元粘度

$\eta_{sp}/c$ の異なったポリフェニレンエーテルを製造し

た。その結果を表4に示す。

【0123】(ハ) リン系難燃剤

①1, 3-フェニレンビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (FR-1) の製造

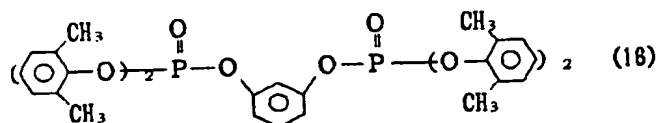
2, 6-キシレノール244重量部、キシレン20重量部、塩化マグネシウム1.5重量部を反応器に添加し、加熱混合した。反応液が120℃に達した時点でオキシ塩化リン153重量部を2時間かけて滴下した。この時発生した塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。オキシ塩化リンの添加終了後に、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけて上昇させて反応を完結させた。得られた中間体のジ (2, 6-キシレニル) ホスホクロリドの収率は99.7%であった。次いで、得られた中間体45重量部、レゾルシン55重量部、塩化アルミニウム \*

10

\* 1.5重量部を反応器に添加し、加熱混合して、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけて上昇させて脱塩酸反応を行った。そして、同温度にて2時間熟成後、200mmHgの減圧下で更に2時間熟成を行い、反応を完結した。このようにして得られた反応液にキシレン500重量部、10%塩酸水200重量部を添加し、残存する触媒等を除去し、更に水洗を繰り返した。この精製反応液を攪拌下、室温まで冷却して結晶化させ、メタノールで洗浄後、100℃で減圧乾燥を行ない、下記式(16)で示される1, 3-フェニレンビス [ジ (2, 6-ジメチルフェニル) ホスフェート] (FR-1と称する) を得た。

【0124】

【化17】



【0125】②トリフェニルホスフェート (TPP) 市販の芳香族リン酸エステル単量体 [大八化学工業 (株) 製、商品名 TPP (TPP 称する)] を用いた。また、リン含有量は9.5重量%である。

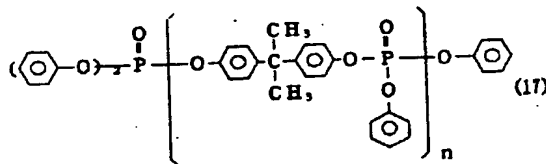
【0126】③芳香族リン酸エステル縮合体：ビスフェノールA ビス (ジフェニルホスフェート) (fr-1)

市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル [大八化学工業 (株) 製、商品名 CR741 (f※

20※ r-1 と称する)] を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式(17)で表わされる TPP-A-ダイマー (n=1) と TPP-A-オリゴマー (n≥2) とトリフェニルホスフェート (TPP) からなり、重量比でそれぞれ84.7/13.0/2.3であった。

【0127】

【化18】



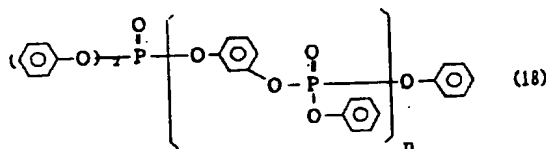
【0128】④1, 3-フェニレン ビス (ジフェニルホスフェート) (fr-2)

市販の、レゾルシン由来の芳香族縮合リン酸エステル [大八化学工業 (株) 製、商品名 CR733S (fr-2と称する)] を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式(18)で★40

★表わされる TPP-ダイマー (n=1) と TPP-オリゴマー (n≥2) とからなり、重量比でそれぞれ65/35であった。

【0129】

【化19】



【0130】実施例1~2、比較例1~3 重合温度と連鎖移動剤量を変更することにより、残留スチレンモノマー、オリゴマー (スチレンの2量体及び3量体) を多量含有するポリスチレンを製造し、HIPS

50

-1を精製して得られたHIPSに配合することにより、残留スチレンモノマー、オリゴマー量の異なったゴム変性ポリスチレンを製造した。次いで、表1記載の組成比で配合し、サイドフィード可能な二軸押出機 (シリ

ンダー内径D=40mmΦ、L/D=46)を用い、230℃で溶融押出しを行なった。

【0131】このようにして得られたペレットを射出成形機(東芝機械(株)製 型式IS80A)で、シリンダー温度230℃、金型温度60℃の条件で試験片を作製し、難燃性評価を行なった。その結果を表1に記載した。

【0132】表1によると、樹脂組成物中の残留スチレンモノマー、オリゴマーを1重量%以下にすることにより、大幅に難燃性が向上することが分かる。

【0133】

【表1】

表 1		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
項 目	(A) HIPS-1	70			
	GPPS	30			
樹脂組成物	(B) FR-1	10			
	残留スチレンモノマー、オリゴマー含有量 重量%	0.1	1.0	1.2	2.0
難燃性	平均消炭時間(秒)	12	16	29	41
	火種の滴下	有	有	有	有
	UL94判定	V-2	V-2	HB*	HB*

HB\*: UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

V-2: UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

20

\*

表 2

例	組 成				成 形 体 評 価			
	(A)		(B)		重量減少(%)	難燃性 UL-94 判 定	耐加水分解性(表面光沢)	
	HIPS-1	GPPS	添加部数	分 類				
				名称	800℃	400℃	GO初期	G1浸漬後 (80℃×10hr)
実施例3	70	30	9	本発明縮合体 FR-1	1.3	29.0	V-2	56
比較例4				単量体 TPP	60.1	100.0	V-2	53
比較例5				縮合体(フェニル系) fr-1	0.7	1.3	HB*	54
比較例6				縮合体(フェニル系) fr-2	2.1	30.0	V-2	55

HB\*: UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

V-2: UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

【0137】実施例4~19

表3~4記載の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ の異なるHIPS、PPEを用い、残留スチレン単量体、スチレンの2量体、3量体の合計の含有量が0.5重量%になるように表3、4記載の組成比で混合し、実施例1と同様の試験を行い評価した。但し、PPEを用いる場合はメインフィーダーからHIPS/PPEをフィードし300℃で溶融し、サイドフィーダーから残りの成分をフィードし同様に230℃で溶融した。その結果を表3~4に記載した。

【0138】表3~4によると、成形体中の残留スチレン

\*【0134】実施例3、比較例4~6

HIPS-1/GPPS(70/30)からなるスチレン系樹脂100重量部に対して、表2記載の芳香族リン酸エステル9重量部を機械的に混合し、実施例1と同様に試験片を作製し、難燃性、耐加水分解性の評価を行なった。その結果を表2に示した。

【0135】表2によると、本発明の要件を満足する芳香族リン酸エステルは、300℃の重量減少がきわめて小さいために、成形時に低揮発性であり、かつ、400℃の重量減少が20%以上と大きく、燃焼時に効率的に揮発または分解するために難燃性が優れていることが分かる。そして、本発明の組成物は、難燃性、低揮発性、耐加水分解性のバランス特性が優れていることが分かる。

【0136】

【表2】

40 ン単量体、スチレンの2量体、3量体の合計の含有量が1.0重量%以下で、HIPSの $\eta_{sp}/C$ が0.4~0.6の範囲にある場合は、流動性、衝撃強度、及び難燃性のバランス特性が優れており、そして、PPEが存在すると、耐熱性と流動性、衝撃強度のバランス特性が向上するが、特にゴム変性スチレン系樹脂に対して、PPEを3~10重量部配合し、その還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3~0.6である場合には流動性、耐熱性、衝撃強度及び難燃性のバランス特性がさらに向上することが分かる。

【0139】

【表3】

項 目		実施 例4	実施 例5	実施 例8	実施 例7	実施 例8	実施 例9
樹脂組成物	(A) HIPS-2 $\eta_{sp}/c$	100					
	-3 $\eta_{sp}/c$		100				
	-4 $\eta_{sp}/c$			100			
	-1 $\eta_{sp}/c$				100		
	-5 $\eta_{sp}/c$					100	
	-6 $\eta_{sp}/c$						100
成形体評価	(B) FR-1	10					
	残留スチレンモノマー、オリゴマー含有量 重量%	0.5					
	難燃性	有	有	有	有	有	有
	平均消炎時間(秒)	22	20	18	16	9	8
	火種の滴下	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	UL94判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	MFR (g/10分)	9	10	11	12	13	16
	71/10衝撃強度 kg/cm	13	11	10	9	8	5
	ピカット軟化温度 °C	96	96	96	96	95	95
	最大耐圧力 (kg)	188	185	180	182	188	188

V-2: UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

\* : より好ましい実施例を示す。

【0140】

\* 20 \* 【表4】

項 目		実施 例10	実施 例11	実施 例12	実施 例13	実施 例14	実施 例15	実施 例16	実施 例17	実施 例18	実施 例19
樹脂組成物	(A) HIPS-1	65									
	GPPS	35									
	(B) FR-1	10									
	(C) 残留スチレンモノマー、オリゴマー重量部数	0	1	7	9	13	15	7	7	7	7
	還元粘度 $\eta_{sp}/c$		0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.25	0.30	0.60	0.85
	残留スチレンモノマー、オリゴマー含有量 重量%	0.5									
成形体評価	難燃性	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	平均消炎時間(秒)	14	14	15	17	18	20	14	16	21	25
	火種の滴下	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	UL94判定	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	MFR (g/10分)	14.6	13.0	7.1	6.0	6.0	4.2	13.1	10.1	5.8	4.0
	71/10衝撃強度 kg/cm	7.0	7.0	7.1	7.1	8.9	7.1	4.1	6.1	8.8	9.1
	ピカット軟化温度 °C	94	97	100	103	107	108	99	100	100	101
	最大耐圧力 (kg)	188	185	180	182	188	188	188	188	188	188

V-2: UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

\* : より好ましい実施例を示す。

【0141】

【発明の効果】本発明は、卓越した難燃性を有するスチレン系樹脂組成物に関する。

【0142】本発明の組成物は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電

卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。



010520448

WPI Acc No: 1996-017399/199602

XRAM Acc No: C96-005781

XRPX Acc No: N96-014869

Flame-retardant resin compsn. used as material for car, electronic device, etc. - comprises polycarbonate and opt. other thermoplastic resin, phosphene cpd. and fluorene contg. resin, has good impact and heat resistance

Patent Assignee: DENKI KAGAKU KOGYO KK (ELED )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Abstract (Basic): JP 7292233 A

The resin compsn. comprises: (A1) a polycarbonate resin; or (A2) a polycarbonate and a thermoplastic resin, contg. a resin other than polycarbonate; (B) a phosphazene cpd.; and (C) a fluorine-contg. resin.

USE - The polycarbonate resin is used for material of, e.g., car, OA machine, electric or electronic device, etc..

ADVANTAGE - The resin has good flame retardance, impact resistance and heat resistance.

Dwg. 0/0

Title Terms: FLAME; RETARD; RESIN; COMPOSITION; MATERIAL; CAR; ELECTRONIC; DEVICE; COMPRISE; POLYCARBONATE; OPTION; THERMOPLASTIC; RESIN; PHOSPHENE; COMPOUND; FLUORENE; CONTAIN; RESIN; IMPACT; HEAT; RESISTANCE

Derwent Class: A14; A23; A26; V04; X12

International Patent Class (Main): C08L-069/00

International Patent Class (Additional): C08K-005/5399; C08L-055/02;

C08L-101/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292233

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LPN			
C 0 8 K 5/5399	KKM			
C 0 8 L 55/02	LME			
	LMF			
101/00	LSY			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-89813

(22) 出願日 平成6年(1994)4月27日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 渡辺 淳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 日向野 正徳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 宮田 喜明

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 次の各成分 (A) ①ポリカーボネート系樹脂又は、②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂、(B) フォスファゼン化合物 (C) フッ素系樹脂を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、優れた難燃性を有し、かつ耐衝撃性及び耐熱性が良好な、バランスのとれた物性を示す難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の各成分を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

- (A) ①ポリカーボネート系樹脂又は  
②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂  
(B) ホスファゼン化合物  
(C) フッ素系樹脂

【請求項2】 請求項1記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂99～30重量%及びABS系樹脂1～70重量%からなるポリマーブレンド100重量部、(B') 一般式(I)

【化1】



(式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または適宜アルキル基置換されていてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基を表し、両者は同一であっても異なってもよい。) で表される繰返し単位の組み合わせからなるホスファゼン化合物1～30重量部、(C') ポリテトラフルオロエチレン0.01～5重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、ポリカーボネート系樹脂を含有する熱可塑性樹脂に、ホスファゼン化合物及びフッ素系樹脂を配合した難燃性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は優れた機械的特性、熱的性質を有しているため、工業的に広く利用されている。しかしながら加工性、成形性に劣る問題点があるため他の熱可塑性樹脂とのポリマーブレンドが数多く開発されており、その中でもポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)系樹脂、ポリエステル系樹脂等とのポリマーブレンドは自動車分野、OA機器分野、電子・電気分野等に広く利用されている。一方、近年、OA機器、家電製品等の用途を中心に、使用する樹脂材料の難燃化の要望が強くなり、これらの要望に答えるために多数の難燃性樹脂が開発検討されている。従来、ポリカーボネート系樹脂を含む樹脂成分の難燃化には、主に塩素或いは臭素含有化合物が使用され、多くの場合、さらにそれらの難燃剤に加えて三酸化アンチモンなどが難燃助剤として併用されている。また塩素或いは臭素含有化合物以外の難燃剤として、燐化合物を用いた難燃化方法がある。この場合、燐化合物として燐酸エステルが使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 ポリカーボネート系樹脂を含む樹脂の難燃化のために塩素或いは臭素含有化合物を使用した場合、難燃化の効果は比較的大きいが、火災発生時あるいは焼却処理時に、有毒性あるいは有害性の物質を発生する為、救急活動あるいは消火活動を困難にし、あるいは環境汚染を引き起こすなどの問題を有している。このため塩素或いは臭素含有化合物を全く含有しないか、或いは塩素或いは臭素含有化合物の量が少ない難燃性樹脂の開発が望まれている。また、難燃剤成分として三酸化アンチモン等の無機物質を使用した場合には、難燃性樹脂の機械的性質、特に衝撃強度の低下が大きい等の問題点を有していた。更に、塩素或いは臭素含有化合物以外の難燃剤である燐酸エステルを用いて難燃化した場合、難燃性樹脂の熱的性質、特に熱変形温度が大きく低下する等の欠点がある。本発明はこれら従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、優れた難燃性を有し、かつ耐衝撃性及び耐熱性が良好な、バランスのとれた物性を示す難燃性樹脂組成物を提供することにある。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、本質的に塩素或いは臭素を含有しない難燃剤により、ポリカーボネート系樹脂または、ポリカーボネート系を1成分として含むポリマーブレンドについて、難燃性を改善するべく鋭意研究を重ねた結果、ホスファゼン化合物及びフッ素系樹脂を配合することにより、優れた難燃化効果が発現されるばかりでなく、良好な耐衝撃性及び耐熱性をも示すことを見出し本発明に到達した。即ち本発明は、

(1) 次の成分(A) ①ポリカーボネート系樹脂又は②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂

(B) ホスファゼン化合物

(C) フッ素系樹脂

を含有する難燃性樹脂組成物、

(2) (1)記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂99～30重量%及びABS系樹脂1～70重量%からなるポリマーブレンド100重量部、(B') 一般式(I)

【化2】



(式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または適宜アルキル基置換されていてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基を表し、両者は同一であっても異なってもよい。) で表される繰返し単位の組み合わせからなるホスファゼン化合物1～30重量

部、(C') ポリテトラフルオロエチレン0.01~5重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるポリカーボネート系樹脂は、2価フェノール類とカーボネート前駆体とを溶液法または熔融法で反応せしめて製造されるものである。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系であり、更に好ましくは、ビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート系樹脂を製造するに当たり、これらの2価フェノールの1種以上を使用することができる。またこのようにして得られたポリカーボネート系樹脂は2種以上を併用することもできる。本発明では好ましくはハロゲン非含有ポリカーボネートが用いられる。

【0006】本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂以外の樹脂としては熱可塑性樹脂であれば特に制限無く有効に利用できる。それらの中の代表的なものを例示すれば、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリエステル系樹脂(PBT、PET)をはじめとして、(変性)ポリエチレン、(変性)ポリプロピレン、(変性)エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。これらの樹脂は2種以上を組み合わせ使用することも可能である。次に、これらのいくつかについて、更に詳しく説明する。

【0007】本発明で用いられるポリスチレン系樹脂は、芳香族ビニル系単量体を含有する不飽和単量体を重合することにより得られる重合体であり、さらには、該重合体がゴム質重合体により改質された重合体をも包含するものである。不飽和単量体として用いられる芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。さらにこれらの単量体と共に、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体を使用できる。(メタ)アクリ

ル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。ポリスチレン系樹脂の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0008】ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体、およびそれらのゴム変性体等を挙げることができる。

【0009】本発明で用いられるABS系樹脂とは、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体を含有するビニル系単量体をグラフト重合することにより得られるグラフト重合体であり、さらには、芳香族ビニル系単量体を含有するビニル系単量体を重合して得られる重合体と該グラフト重合体とのブレンド物をも包含するものである。グラフト重合体は、ガラス転移温度が10℃以下であるゴム質重合体に、芳香族ビニル系単量体および(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体をグラフト重合することにより得られる。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ2種以上併用して用いることもできる。本発明で使用されるグラフト重合体に好ましく用いられる単量体は、スチレンと、アクリロニトリル及び/またはメタクリル酸メチルである。グラフト重合体の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が使用できる。

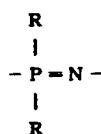
【0010】グラフト重合体に用いられるゴム質重合体を例示すると、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン（ジエン成分）共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体、ポリウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、シリコン系ゴム等が挙げられる。本発明では好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン（ジエン成分）共重合体、シリコン系ゴム等が用いられる。

【0011】グラフト重合体とブレンドする重合体としては、前記のグラフト重合体に用いられる単量体を重合して得られる重合体を用いることができる。好ましく用いられる重合体は $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体等である。これらの重合体は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。これらの重合体の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0012】本発明においてポリカーボネート系樹脂とポリカーボネート系樹脂以外の樹脂とのポリマーブレンドを用いる場合、その配合割合はポリカーボネート系樹脂/ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂=99/1~30/70（重量比）の範囲が好ましく、より好ましくは95/5~40/60（重量比）の範囲である。ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂の割合が70重量比を越えると、ポリカーボネート系樹脂本来の特性が維持出来なくなる場合があり、好ましくない。また樹脂組成物に難燃性が良好で、バランスのとれた物性を付与するためには、ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂として、前記ABS系樹脂が好ましく使用される。

【0013】本発明で用いられるホスファゼン化合物は、燐原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは

【化3】



で表される繰返し単位の組み合わせからなるホスファ

ゼン化合物が用いられる。ここでRはいかなる化学構造の官能基でも構わないが、好ましくは塩素或いは臭素を含有しない官能基である。具体的にはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基等の有機性基やアミノ基等の無機性基が挙げられる。これらの官能基は1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いることもできる。また上式で表される繰返し単位は環状に結合していてもよく、鎖状に結合していてもよい。さらに上式で表される繰返し単位の数は3、4または5以上であり、オリゴマー状であってもポリマー状であっても構わない。

【0014】特に好ましいホスファゼン化合物は、一般式（I）

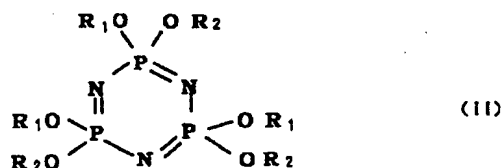
【化4】



（式（I）中、 $R_1$  及び  $R_2$  は炭素数1~20の脂肪族炭化水素基または適宜アルキル基置換していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基を表し、両者は同一であっても異なってもよい。）で表される繰返し単位の組み合わせからなる燐化合物である。ここで、式

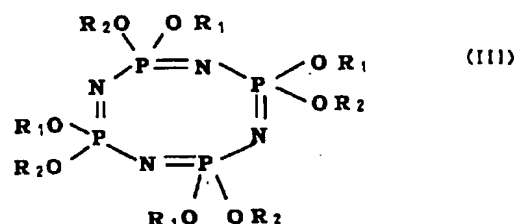
（I）で表される繰返し単位の数は、3、4または5以上の整数である。より具体的にホスファゼン化合物を例示すると、式（II）で表されるような、式（I）の繰返し単位が3個結合して環構造を形成している燐化合物、

【化5】



式（III）で表されるような、式（I）の繰返し単位が4個結合して環構造を形成している燐化合物、

【化6】



更に、式（I）の繰返し単位が5個以上鎖状に結合した燐化合物を挙げることができる。但し式（II）及び式

(III) 中、 $R_1$  及び  $R_2$  は炭素数 1~20 の脂肪族炭化水素基または適宜アルキル基置換していてもよい炭素数 6~20 の芳香族炭化水素基を表し、両者は同一であっても異なってもよい。本発明のホスファゼン化合物は、式 (II) で表される燐化合物、式 (III) で表される燐化合物、又は式 (I) の繰り返し単位が 5 個以上鎖状に結合した燐化合物をそれぞれ単独で用いても良いし、これらの化合物の混合物を用いることもできる。好ましくは式 (II) 又は式 (III) で表される燐化合物を単独で用いるか、或いは式 (II) で表される燐化合物と式 (II) で表される燐化合物の混合物を用いる。特に好ましくは式 (II) で表される燐化合物と式 (III) で表される燐化合物の混合物を用いるのがよい。

【0015】前記式 (I) ~ (III) において、 $R_1$  及び  $R_2$  は炭素数 1~20 の脂肪族炭化水素基または適宜アルキル基置換していてもよい炭素数 6~20 の芳香族炭化水素基であり、両者は同一であっても、異なってもよい。 $R_1$  及び  $R_2$  を具体的に例示すると、脂肪族炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、クレジル基やプロピルフェニル基等のアルキル置換フェニル基、ナフチル基、アルキル置換ナフチル基等が挙げられる。このなかでも好ましくは芳香族炭化水素基が用いられ、特に好ましくはフェニル基が用いられる。本発明におけるホスファゼン化合物として特に好ましくは、前記式 (II) で表される燐化合物と前記式 (II) で表される燐化合物の混合物であり、かつ式 (II) 及び式 (III) において  $R_1$  及び  $R_2$  がフェニル基であるものが用いられる。このようなホスファゼン化合物の例として、P-3800 (商品名、日本曹達 (株) 製) が挙げられる。

【0016】ホスファゼン化合物の配合量は特に制限はないが、好ましくは (A) 成分 100 重量部に対し 1~30 重量部の範囲である。更に好ましくは 5~25 重量部の範囲である。1 重量部よりも少ない量では十分な難燃化効果が得られず、30 重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐熱性の著しい低下、成型加工時の揮発分の増加等の弊害を生じる。

【0017】本発明では前記ホスファゼン化合物にフッ素系樹脂を併用することにより、相乗的な難燃効果が得られる。またフッ素系樹脂は燃焼時の着火した溶融樹脂の滴下を防止する目的からも配合される。

【0018】本発明で用いられるフッ素系樹脂はフッ素化されたポリマーであれば特に制限はないが、好ましくはポリマー主鎖に直接フッ素が結合したポリマーが用いられる。本発明で用いられるフッ素系樹脂を例示すると、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、

ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。これらは 1 種のみ用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。フッ素系樹脂の形態は、エマルジョン状、懸濁状、マイクロフィブリル状、粉末状、粒状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリテトラフルオロエチレンが用いられる。

【0019】本発明で用いられるフッ素系樹脂の量は、(A) 成分の合計 100 重量部に対し、0.01~5 重量部の範囲、好ましくは 0.05~2 重量部の範囲、更に好ましくは 0.08~1 重量部の範囲である。フッ素系樹脂の量が 0.01 重量部以下では十分な滴下防止効果が得られず、5 重量部を越える場合は配合した樹脂組成物が成形品の外観不良、溶融粘度の増加等の不良現象を生ずる場合がある。

【0020】本発明の難燃性樹脂組成物は、臭素或いは塩素を含有する化合物を難燃化成分として使用せずに、優れた難燃効果を発現するものであるが、通常、用いられる公知の難燃化添加剤を併用することもできる。難燃化添加剤は、通常、難燃化効果を有するものであれば特に制限はなく、塩素或いは臭素含有化合物、アンチモン化合物、赤燐、燐酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィンオキシド、窒素含有化合物、硼素化合物、シリコーン、熱膨張性グラファイト、金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ (土類) 金属塩、フェノール樹脂、ポリ核置換ヒドロキシスチレン等の難燃化添加剤が使用できる。これら難燃化添加剤は 1 種のみ用いても良いし、2 種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0021】樹脂及び難燃剤等の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロールなど各種の混合用機械による混合、混練等が適宜採用できる。

【0022】この際、必要に応じて難燃性を阻害しない範囲でその効果が発現する量の種々の充填材や添加剤等を配合できる。それらを例示するとガラス繊維、アスベスト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウムウイスキー繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ポリウイスキー繊維等の繊維状充填材、マイカ、シリカ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラスフレーク等の充填材や、離型剤、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、染 (顔) 料等の添加剤等が挙げられる。更にはポリマーブレンドの特性を向上させるための衝撃強度改良剤、相溶化成分等も配合することができる。

【0023】

【実施例】本発明をさらに説明するために以下に実施例を挙げるが、これらの実施例はいかなる意味においても本発明を制限されるものではない。

## 実施例1~4、比較例1~6

表1記載の各成分を表記載の配合割合で、ヘンシェルミキサーにて混合後、30mmφ2軸押出機（池貝鉄工社製、PCM-30）を使用し、250~280℃で熔融混練押出し、ペレタイザーによりペレット化した。得られたペレットから射出成形機を用いてテストピースを作製し、燃焼性及び物性を評価した。結果を表1に示す。UL燃焼試験は、得られたペレットから射出成形にて127mm×12.7mm×1.6mmの燃焼テストピース\*

\*を作製し、米国アンダーライタズ・ラボラトリー社のサブジェクト94（UL-94）垂直燃焼試験に従い測定した。酸素指数は、JIS K-7201に従い測定した。アイゾット衝撃強度は、ノッチ付きテストピース（幅3.2mm試験片）を作製し、JIS K7110に従い測定した。熱変形温度は、JIS K7207に従い18.5kgf/cm<sup>2</sup>荷重で測定した。

【0024】

【表1】

		(重量部)				難燃性 UL-94	OI	Izod kg-cm/cm	HDT ℃
		PC/ABS	P1	TPP	PTFE				
実施例	1	100/0	10	-	0.2	V-0	-	-	-
	2	50/50	10	-	0.5	V-1	24.0	-	-
	3	50/50	15	-	0.5	V-0	-	67.2	87
	4	50/50	20	-	0.5	V-0	-	72.4	83
比較例	1	50/50	-	-	-	B	21.2	74.0	105
	2	50/50	10	-	-	B	22.0	-	-
	3	50/50	15	-	-	B	-	-	-
	4	50/50	-	-	0.5	B	20.3	-	-
	5	50/50	-	10	0.5	B	22.5	-	-
	6	50/50	-	15	0.5	B	-	57.8	73

B：不合格

【0025】なお、表1中の記号は以下の通りである。

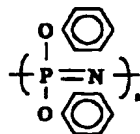
(A) PC：ポリカーボネート（三菱化成（株）ノバレックス7030PJ）

(B) ABS：ABS樹脂（電気化学工業（株）GR-2000）

(C) P1：フェノキシホスファゼンオリゴマー（日本曹達（株）P-3800）

繰返し単位が次式

【化7】



で表される環状フェノキシホスファゼン化合物（n=3~4）。

(D) TPP：トリフェニルフォスフェート（（株）大八化学工業所TPP）

(E) PTFE：ポリテトラフルオロエチレン（三井デュポンフロロケミカル（株）テフロン6J）

UL94：UL94垂直燃焼試験評価

OI：酸素指数（JIS K7201準拠）

Izod：アイゾット衝撃強度（JIS K-7110準拠）

30 HDT：熱変形温度（JIS K-7207準拠）

【0026】表1中、比較例1~4は樹脂成分及び樹脂成分にホスファゼン化合物（P1）又はフッ素系樹脂（PTFE）を単独で配合したものの難燃性に着目したものであるが、ホスファゼン化合物またはフッ素系樹脂そのみでは難燃化効果はもたらされないことがわかる。一方、本発明品の実施例1~4は良好な難燃性を示した。このことからホスファゼン化合物とフッ素系樹脂との相乗作用により顕著な難燃化効果が得られたものと解される。また比較例5~6は従来の磷酸エステル（TPP）を用いたものであるが、本発明品の実施例1~4に較べて難燃性が大きく劣っている。更に本発明品の実施例3~4は良好なアイゾット衝撃強度及び熱変形温度を示すが、磷酸エステルを用いた比較例6はアイゾット衝撃強度及び熱変形温度が大きく低下し、好ましくない。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、優れた難燃性を有し、かつ耐衝撃性及び耐熱性が良好な、バランスのとれた物性を示す難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製

50 品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に

(7)

特開平 7-292233

11

12

使用できる。